

**MULTICOLOR IMAGE FORMING METHOD****Publication number:** JP10319621**Publication date:** 1998-12-04**Inventor:** KURIMOTO MASAYUKI**Applicants:** FUJI XEROX CO LTD**Classification:**

**- International:** G03G8/00; G03G9/087; G03G9/09; G03G13/01;  
G03G15/01; G03G8/00; G03G9/087; G03G9/09;  
G03G13/01; G03G15/01; (IPC1-7): G03G8/00;  
G03G9/087; G03G9/09; G03G13/01; G03G15/01

**- european:****Application number:** JP19970129073 19970520**Priority number(s):** JP19970129073 19970520**Report a data error here****Abstract of JP10319621**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method to form such an image by using a toner that has uniform gloss and shows almost same high picture quality as a photograph on a printing paper by silver salt photography, and to form an image on which characters or marks can be written with a writing tool and tags can be easily stuck. **SOLUTION:** In this method, first, a latent image is formed on a latent image holding body by using light beams modulated according to the image information. Then a toner image is formed by using a powder toner of at least cyan, magenta and yellow colors on the latent image holding body. Then the toner image is transferred to a transfer body, and the toner image on the transfer body is fixed. Then the transparent layer is applied on the formed image surface. The transparent layer consists of an inorg. oxide fine particles having 1.40 to 1.60 refractive index and a water-soluble resin. The refractive index  $n$  of the binder resin which constitutes the powder toner, the refractive index  $N$  of the inorg. oxide fine particles above described, and the average thickness  $T$  ( $\mu\text{m}$ ) of the transparent layer are controlled to satisfy the relation of  $-1.3 \leq (n-N) \times T \leq 1.3$ .

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-319621

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
G 0 3 G	8/00	G 0 3 G
	9/087	13/01
	9/09	15/01
	13/01	9/08
	15/01	
		J
		3 2 1
		3 6 1
		審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-129073	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成9年(1997)5月20日		富士ゼロックス株式会社
			東京都港区赤坂二丁目17番22号
		(72) 発明者	栗本 雅之
			神奈川県南足柄市竹松1600番地
			富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 多色画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 トナーを用いて、均一な光沢度を有する銀塩写真で作製した印画紙写真に近い高画質な画像であって、筆記具による記入や付箋紙の貼り付けが容易に行える画像を形成する画像形成方法を提供する。

【解決課題】 多色画像形成方法は、画像情報により変調された光を用いて潜像保持体上に潜像を形成する工程、該潜像保持体上に、少なくともシアン、マゼンタ、イエローの粉体トナーを用いてトナー像を形成する工程、そのトナー像を転写体上に転写する工程、転写体上のトナー像を定着する工程、および形成された画像表面に透明層を設ける工程を有する。そして形成される透明層が、少なくとも屈折率が1.40ないし1.60である無機酸化物微粒子と水溶性樹脂からなり、かつ粉体トナーを作製する結着樹脂の屈折率 $n$ と上記無機酸化物微粒子の屈折率 $N$ および透明層の平均厚み $T$  ( $\mu\text{m}$ )との関係が下記式を満たす。

$$-1.3 \leq (n - N) \times T \leq 1.3$$

(2)

特開平10-319621

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 画像情報により変調された光を用いて潜像保持体上に潜像を形成する露光工程、該潜像保持体上に、少なくともシアン、マゼンタおよびイエロートナーよりなる粉体トナーを用いてトナー像を形成する現像工程、該トナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上の未定着トナー像を定着する定着工程を有する多色画像形成方法において、形成された画像表面に透明層を設ける工程を有し、該透明層が、少なくとも屈折率が1.40ないし1.60である無機酸化物微粒子と水溶性樹脂からなり、かつ粉体トナーに用いられた結着樹脂の屈折率 $n$ と上記無機酸化物微粒子の屈折率 $N$ および透明層の平均厚み $T$  ( $\mu\text{m}$ )との関係が下記式を満たすことを特徴とする多色画像形成方法。

$$-1.3 \leq (n - N) \times T \leq 1.3$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法のような、粉体トナーを利用して多色画像を形成する多色画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真方式によって多色画像を形成する場合には、例えば、次のような処理が行われる。まず、原稿からの反射光をカラーCCDにより色分解して、画像処理装置で画像処理および色補正を施して複色色の画像信号を得る。その信号を色別に、例えば半導体レーザーを用いて変調されたレーザー光線として、Se、アモルファスシリコン等の無機感光体、またはフタロシアニン顔料、ビスアゾ顔料等を電荷発生層に用いた有機感光体に対して、一色ずつ複色回照射することにより複色個の静電潜像を形成する。これらの静電潜像を、例えば、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（黒）の4色のカラートナーによって順番に現像し、現像されたトナー像を感光体表面から用紙等の転写体上に転写する。その後、転写された未定着トナー像を熱定着ロール等によって加熱定着し、画像を形成する。

【0003】 前記カラートナーは、例えばポリエステル樹脂、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体等の結着樹脂に、着色剤としての顔料を分散含有させた粒径1~15  $\mu\text{m}$ の粒子に、例えば、酸化けい素、酸化チタン、酸化アルミニウム等の粒径5~100 nmの無機微粒子、またはポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリビニリデンフロリド（PVDF）等の樹脂微粒子を付着させることにより得ることができる。

【0004】 前記着色顔料としては、例えば、Y着色剤：ベンジジンイエロー、キノリンイエロー、ハンザイエロー

M着色剤：ローダミンB、ローズベンガル、ピグメント

2

## レッド

C着色剤：フタロシアニンブルー、アニリンブルー、ピグメントブルー

K着色剤：カーボンブラック、アニリンブラック、カラー顔料のブレンド

等が用いられる。

【0005】 また、特開平4-242752号公報には、高画質カラー画像を得るための手段として、前記着色剤として可視光線の波長と同程度の一次粒子径をもつ高分散顔料を樹脂中に凝集が起こらないように溶融分散したものをを用いる方法が開示されており、それによって色調再現性が向上することが報告されている。

【0006】 ところで、前記のような方法等により転写体上に形成されたカラー画像には、定着されたトナー粒子の形状が残るとともに、結着樹脂や着色剤の転写体（例えば、紙）へのしみこみにより、転写体自身の起伏形状も残っており、銀塩写真方式で得られる印画紙画像と比較して、不規則に荒れた表面形状となっている。その結果、画像表面での光の乱反射が起こり、画像表面の光沢が画像部と非画像部で不均一になることが知られている。

【0007】 前記のトナー粒子の形状、および結着樹脂のしみ込みによる転写体自身の起伏形状は、画像の濃度によって大きく異なっており、背景部、低濃度部、高濃度部等、画像の種類によって光沢や粒状性が変わり、銀塩写真方式で得られた印画紙画像と比較して滑らかさのない不自然な画像となる。また、前記のトナー粒子の形状および転写体の起伏形状は、転写体の種類によって大きく異なっており、表面のあれた転写体では高い画像光沢や粒状性を得ることが困難である。

【0008】 前記の問題点を解決するために、単に、トナーの現像重量を増加させるのみでは、高濃度部分では高光沢が得られるものの、非画像部では効果が得られず、さらに帯電量が低下するため非画像部にカブリが生じるという欠点がある。

【0009】 ところで、前記のような問題点を解決するため、例えば特開平4-278967号公報、特開平4-204670号公報、特開平7-72696号公報、特開平5-232840号公報に記載のように、カラートナーに加えて透明トナーを転写体に転写、定着する方法、および特開昭63-92964号公報および同63-92965号公報等に記載のように、転写体上に予め透明樹脂をコートする方法が提案されている。しかしながら、これらの方法においては、画像構造、すなわち現像された部分と白紙部分との間にトナー層の高さだけの機械的な起伏が残ったり、結着樹脂の特性と透明トナー層の厚みによっては、トナーが溶けすぎて転写体へのしみ込みが起こったり、トナーが充分に溶けずにトナー粒子形状が残ったりする等、画像表面の機械的な起伏形状を制御することができず、期待された効果が十分には得

(3)

特開平10-319621

3

られない。

【0010】また、画像表面に設けた透明樹脂層の表面を平滑にするためには、加熱加圧接触方式の定着方法を用いるが、透明樹脂層を形成する透明トナーの樹脂もカラートナーと同種の樹脂を使用するために、溶融した透明トナーの樹脂が定着部材にオフセットするという現象が発生するという問題がある。このオフセット現象を防止する目的で定着部材表面にオイル等の離型剤を塗布することが行われるが、その場合、離型剤が定着後の画像表面上に転写されるという問題が生じる。

【0011】近年、電子写真方式のフルカラー複写機およびプリンターの普及が著しくなったことに伴い、電子写真方式で作成したフルカラー画像を印刷で作製した画像と同様に、その画像表面に筆記具によりメモ書きしたり、ビジネス文書においては付箋紙を画像表面に貼り付けたりすることが多くなっている。しかしながら、上述のごとく画像表面にオイル等の離型剤が残存した状態では、メモ書きをするための付箋紙の張り付けが困難となり、また同様の理由により筆記具による記入した文字等も明瞭ではない。

【0012】ところで透明トナーを使用しないで透明樹脂層を画像表面に形成する方法として、特開平5-249724号公報には、あらかじめ透明樹脂層を形成したフィルムを加熱圧着によって透明樹脂層のみを画像表面に転写する方法が開示されている。この方法は、予め作製された画像表面に後加工として透明樹脂層を設け、高光沢な画像を得るものである。この方法では、透明樹脂層を形成する樹脂と加熱加圧部材が直接接触しないためにオフセット等の問題は発生しない。しかしながら、フィルムと透明樹脂層のオフセット防止のために透明樹脂層内部に、離型剤としてワックスが添加されているため、この方法においても、上述と同様に、筆記具による記入および付箋紙の貼り付けが困難になるという問題が生じる。

【0013】さらに特開平7-56409号公報、同7-56410号公報、同7-72695号公報においては透明なフィルムに画像を形成し、画像表面から白色シートを貼り付け、透明なフィルム面が画像表面となるような画像作製方法が開示されている。この方法によれば、平滑な表面を有するフィルムを使用することで高光沢な表面を有する画像を得ることができる。しかしながら、上述の方法では白色シートと画像を接着するために熱可塑性接着剤を使用するが、加熱接着時に先に透明なフィルム上に形成した画像が接着剤に溶解してしまい、透明フィルム上に形成したものの画像の画素の形状を著しく乱してしまう。またオフセットの問題はないが、筆記具の種類によっては記入が困難である。

【0014】すなわち、透明トナーを使用して画像表面が平滑で高光沢な最終画像を得ようとする、加熱加圧接触定着方式を用いる必要がある。このためには平滑な

4

表面を有する加熱加圧定着部材の表面形状を画像表面に転写する工程が必須となる。しかしながら、この工程においてはトナー樹脂と定着部材が直接接触することによって生じるオフセットの問題を回避しなければならず、その回避方法として定着部材表面に離型剤層を形成する必要がある。その結果、作製された画像表面にこの離型剤が転写されることによって、付箋紙の張り付けが困難になり、筆記具で明瞭な文字等の記入が困難となっている。また透明なプラスチックフィルムを画像表面とする画像作製方法においてはオフセットの問題は生じないが、画像の画素の形状が乱れたり、筆記具による記入が困難であるという問題が残っている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における上述した実情を鑑み、その問題点を解消するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、粉体トナーを利用する多色画像形成方法において、画像全体に均一な光沢度を有する銀塩写真で作製した印画紙写真に近い高画質な画像を作製する方法を提供することにある。本発明の他の目的は、粉体トナー画像表面全体に透明層を形成する際にオフセットの発生がなく、また表面に筆記具による記入や付箋紙の貼り付けが容易に行える画像を形成する画像形成方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の目的を達成する方法の検討を重ねた結果、粉体トナーを利用して、転写体上に、銀塩写真方式で作製した印画紙写真のごとく光沢度が均一な画像表面を有する高画質画像を得るためには、画像表面全体に透明層を形成するに際して、透明層を粉体トナー樹脂やプラスチックフィルム以外の物質を用いて形成することによって達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、本発明の多色画像形成方法は、画像情報により変調された光を用いて潜像保持体上に潜像を形成する露光工程、該潜像保持体上に、少なくともシアン、マゼンタおよびイエロートナーよりなる粉体トナーを用いてトナー像を形成する現像工程、該トナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上の未定着トナー像を定着する定着工程を有するものであって、さらに形成された画像表面に透明層を設ける工程を有し、その透明層が、少なくとも屈折率が1.40ないし1.60である無機酸化物微粒子と水溶性樹脂からなり、かつ粉体トナーに用いられた結着樹脂の屈折率 $n$ と上記無機酸化物微粒子の屈折率 $N$ および透明層の平均厚み $T(\mu\text{m})$ との関係が下記式(1)を満たすことを特徴とする。

$$-1.3 \leq (n-N) \times T \leq 1.3 \quad (1)$$

本発明の多色画像形成方法において、使用する酸化無機微粒子はシリカ微粒子であり、そのシリカ微粒子の平均一次粒子径が10nm以下であることが好ましい。また

50

5

本発明の多色画像形成方法において、使用する水溶性樹脂はポリビニルアルコールであることが好ましい。さらに本発明の多色画像形成方法において、透明層を形成するための酸化無機微粒子と水溶性樹脂との混合物の重量比は1:1から10:1の範囲にあることが好ましい。

【0018】本発明において上記関係式(1)中の透明層の平均厚みTは、以下のようにして求めることができる。前記多色画像形成方法において作製した画像の中で画像部と非画像部を含む部位を切り出し、エポキシ樹脂よりなる包埋剤中に包埋させる。包埋剤を硬化した後、ダイヤモンドナイフで前記画像を切断して、超薄膜切片(厚さ0.05~0.20 $\mu\text{m}$ )に切り出す。切り出した超薄膜切片を透過型電子顕微鏡に装填して観察する。この観察を、作製した画像の各部位について複数回行うことにより、定着画像の断面構造から、画像表面に形成した透明層の平均厚みを測定することができる。

【0019】具体的には、画像断面の観察画像は、ネガフィルムに撮影後、透過光像をCCDカメラで撮影し、撮影した画像をデジタル信号化してデジタルデータとして保存するか、透過型電子顕微鏡による観察画像を直接CCDカメラで撮影し、撮影した画像をデジタル信号化してデジタルデータとして保存する。そして保存した画像のデジタルデータを周知の画像処理装置または画像処理が実施できるソフトウェアを搭載したパーソナルコンピュータによって画像処理を行ない、画像構造を解析する。

【0020】次に透明層の平均厚みTを求める方法について述べる。まず、デジタルデータを観察画像に変換してディスプレイ上に表示し、包埋剤部、粉体トナー画像部、転写体部、透明部を検出して、それぞれの境界を決定する。次いで、観察画像の画像表面における粉体トナー画像部と非画像部とが同じ幅になるように観察画像を配置する。次いで観察画像全体から透明層の部分のみの面積を測定し、ディスプレイ上に表示してある粉体トナー画像部および非画像部を加算した幅で除して、その観察画像における透明層の平均厚みを求める。この作業を作製した画像の10点について行うことにより、画像全体の透明層の平均厚みTを求めることができる。

【0021】図1はその場合を説明するののものであって、11は転写体、12は粉体トナー画像部、13は透明層、14は包埋剤であり、lはディスプレイ上に表示した粉体トナー画像部の幅及び非画像部の幅、Lは粉体トナー画像部と非画像部の幅を加算したものである。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の多色画像形成方法の実施の形態について述べる。まず、画像情報により変調された光を用いて、その露光によって潜像保持体上に潜像を形成する露光工程、該潜像保持体上に、少なくともシアン、マゼンタおよびイエロートナーよりなる粉体トナーを用いてトナー像を形成する現像工程、形成されたトナ

(4)

特開平10-319621

6

一像を転写体上に転写する転写工程、転写体上の未定着トナー像を定着する定着工程を経ることによって、転写体上に粉体トナー像よりなる画像を形成する。

【0023】潜像保持体としては、電子写真感光体、誘電記録体等が使用され、公知の方法によって、静電潜像が形成される。形成された静電潜像は、次いで、シアン、マゼンタおよびイエロートナーよりなる粉体トナーを用いて、現像されるが、本発明に使用するイエロー、マゼンタおよびシアントナーは、結着樹脂に顔料や染料等の着色剤を分散含有して得られる。なお、本発明においては、ブラックトナーを使用してもよい。

【0024】着色剤および結着樹脂は、いずれも従来公知のものが利用でき、特に限定されるものではない。例えば、着色剤としては次のものがあげられる。

イエロー着色剤：ベンジジンイエロー、キノリンイエロー、ハンザイエロー

マゼンタ着色剤：ローダミンB、ローズベンガル、ピグメントレッド

シアン着色剤：フタロシアニンブルー、アニリンブルー、ピグメントブルー

ブラック着色剤：カーボンブラック、アニリンブラック、カラー顔料のブレンド

等が用いられる。

【0025】また、結着樹脂としては、例えば、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができるが、転写体上への粉体トナー画像の定着を考慮して、定着時における粉体トナーの粘度が $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ないし $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のものが好ましい。定着時における粉体トナーの粘度が $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の場合は、定着ロールで定着した際に定着ロールへのオフセットが生じやすくなる。また、 $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を越える場合は、粉体トナーが溶融軟化せずに、転写体への接着およびトナー粒子同士の接着が不十分となるため、十分な定着強度が得られない。

【0026】また、より好ましい色調再現性を得るためには、着色剤として一次粒子径が0.01~1 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは0.1~1 $\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、一次粒径と同等の大きさにして樹脂中に溶融分散させたものを用いるのが好ましい。

【0027】ここでいう樹脂中に溶融分散させた着色剤とは、樹脂を加熱により溶融、または溶剤に溶解したものと、色材化工程で得られる着色剤のウェットケーキとを混練して、着色剤を樹脂中に一次粒子状態で分散させ、冷却または溶剤の除去によって固化した後、粉碎したものを用いる。

【0028】トナーを用いて現像する際には、トナー粒子表面に、流動性を付与する微粒子として、例えば無機粉体を付着させてもよい。無機粉体としては、当業界で

(5)

特開平10-319621

7

一般的に使用されているシリカ、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム等であって、粒径が0.001～0.1μmの範囲のものが使用できる。また、トナー粒子表面に付着させる無機粉体は、帯電環境安定性等を付与するために各種処理剤で処理したものであってもよい。

【0029】さらに、本発明に使用する粉体トナーの粒子径は、粒状性の改善のために、粒子径1～9μmの範囲のものが好ましい。トナー粒子径が9μmより大きい場合には、トナー粒子が認識されて、粒状性を著しく乱すこととなり、本発明の効果が充分に得られなくなる。また、トナー粒子径が1μm未満である場合には、逆極性に帯電されたトナー粒子が増えて、背景部へのかぶりとなり、満足された画像が得られなくなる。

【0030】本発明において、潜像保持体上に形成された粉体トナー像を転写体上に転写する方法としては、静電転写、粘着転写等、従来公知の方法ならば如何なるものでも使用することができる。

【0031】また、転写体上の未定着トナー像を定着する方法としては、オープン定着、ラジアント定着、ロール定着等の加熱手段を有する定着装置を用いる公知の定着方法が使用できる。

【0032】さらに、粉体トナー像を形成する転写体の素材としては、木材パルプ繊維の紙シート、加工紙、合成紙、プラスチックシート、金属シート等、トナー像の転写が可能なるものであれば如何なるものであってもよい。

【0033】前記転写体上に形成された粉体トナー像よりなる画像表面には透明層が設けられるが、透明層を形成する無機酸化物微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロサイト、白雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ペーナイト、酸化亜鉛、炭酸バリウム等をあげることができるが、透明性を低下させない観点から屈折率が1.40ないし1.60の範囲にあるものを使用することが必要である。本発明において、上記無機酸化物微粒子は、平均一次粒子径が10nm以下、特に1～9nmであることが好ましい。

【0034】屈折率が1.60を越えると、空気との屈折率差が大きくなり、透明層表面で照明光が散乱してしまい、透明層を形成する前の画像と比較して色調が著しく劣った画像となる。また屈折率が1.40未満では粉体トナーに用いられた結着樹脂との屈折率差が大きくなり、粉体トナー像と透明層の境界で画像表面から入射した照明光が散乱し、やはり透明層を形成する前の画像と比較して著しく色調が劣ってしまう。透明性を低下させない観点からは、屈折率1.40ないし1.60の範囲にある無機酸化物微粒子であるシリカ微粒子が好ましく、さらに平均一次粒子径が10nm以下の微粒子、特に平均一次粒子径1～9nmでかつ屈折率が1.45の

8

シリカ微粒子が好ましい。

【0035】なお、シリカ微粒子の作製方法には、湿式法と乾式法とがある。湿式法として最もよく行われている方法は、珪酸塩の酸分解により活性シリカを生成させ、これを適度に重合させて凝集沈降させ、含水シリカを得る方法である。また、乾式法の一般的な方法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解により無水シリカを得る方法、および珪砂とコークスを電気炉中で電気アークにより加熱還元気化し、これを空気で酸化して無水シリカを得る方法である。

【0036】透明層に用いられる樹脂は、透明層を画像表面に定着する際に加熱加圧する観点から、定着部材とのオフセット問題を生じない水溶性樹脂が使用される。水溶性樹脂の例としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルエーテルをあげることができる。その中でも透明性の観点からは無機酸化物微粒子としてシリカ微粒子を使用する場合にはポリビニルアルコールが特に好ましい。ポリビニルアルコールは構造単位に水酸基を有するが、この水酸基がシリカ微粒子表面のシラノール基と水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成されやすくなると考えられる。

【0037】無機酸化物微粒子と水溶性樹脂との重量比は1:1ないし10:1の範囲が好ましい。無機酸化物微粒子と水溶性樹脂との重量比が10を越えると、透明層の機械的な強度が不足したり、透明層の定着工程の乾燥時に透明層がひび割れたりする。また、1未満の場合は、三次元網目構造間の空隙が減少するため、筆記具、特に水溶性及び油性インキを使用した筆記具での記入が困難となる。透明層の機械的な強度と筆記具による記入性を考慮するならば、無機酸化物微粒子と水溶性樹脂との重量比は2:1～5:1の範囲にあるのがより好ましい。

【0038】本発明においては、粉体トナーに用いられた結着樹脂の屈折率 $n$ と、透明層を形成する無機酸化物微粒子の屈折率 $N$ と、透明層の平均厚み $T$ との関係が、 $-1.3 \leq (n-N) \times T \leq 1.3$ の範囲にあることが必要であり、 $-1.0 \leq (n-N) \times T \leq 1.0$ の範囲にあることがより好ましい。上記屈折率 $n$ 、屈折率 $N$ および透明層の平均厚み $T$ が上記関係式を満たさない場合には、画像の表面から進入する入射光が透明層によって吸収されて、暗い画像が作製されるようになる。

【0039】粉体トナー像よりなる画像表面上に透明層を形成する方法としては、例えば下記の方法が使用できる。透明層形成用の塗布液として、平均一次粒子径10nm以下のシリカ微粒子を水中に添加して、ホモジナイザー（日本精機（株）製）を用いて15000回転で30分間分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液を加

(6)

特開平10-319621

9

10

えて、上記の条件でさらに分散させることによって調製されたものを用い、粉体トナー像よりなる画像上に塗布する。塗布液を塗布する方法としては、例えば、ブレードコーター、バーコーター、リバースロールコーター等の公知の手段を用いる方法が使用できる。

【0040】粉体トナー像よりなる画像の上に塗布された上記の塗布液の乾燥および定着は、カレンダーロールで加熱加圧する方法、または平滑な金属面に圧接して乾燥する方法を用いて行うことができる。その場合、乾燥する際の乾燥温度は、粉体トナーに用いられた結着樹脂の軟化点よりも低い温度であるのが好ましい。軟化点以上の温度でカレンダーリングや圧接乾燥を行うと、転写体上に形成された粉体トナー像よりなる画像が溶融し、透明層を形成する前の画像の画素を著しく乱し、最終画像の色調、粒状性が著しく悪化する。

【0041】本発明においては、カレンダーリングおよび圧接乾燥時に乾燥部材表面と上述の塗布液とのオフセットが発生しないため、乾燥部材表面にオイル等の離型剤を塗布する必要はない。このため作製した最終画像表面には離型剤が存在しないことから、付箋紙を画像表面に容易に貼り付けることが可能である。上記のようにして形成された透明層は、筆記具、特に水溶性または油性のインキを使用した筆記具で容易に画像上に記入することができる。

【0042】なお、粉体トナー画像上に透明層を形成する方法については、上記例示された方法に限定されるものではなく、上記以外にも種々の方法が採用可能である。

【0043】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例について示す。

実施例1

粉体トナーとしては、富士ゼロックス社製A color

○透明層形成用塗布液Aの作製

乾式シリカ微粒子

(平均一次粒子径: 7 nm、屈折率1.45、

A300、日本アエロジル(株)製)

ポリビニルアルコール

(PVA217EE、クラレ(株)製)

イオン交換水

上記組成のうち、まずイオン交換水96重量部にポリビニルアルコール4重量部を溶解したポリビニルアルコール水溶液を作製した。次に乾式シリカ微粒子をイオン交換水50重量部(ポリビニルアルコール水溶液を作製した残り)に添加して、ホモジナイザー(日本精機社製)を用いて15000rpmの条件で30分間攪拌した後、ポリビニルアルコール水溶液を添加した。その後上記同条件で攪拌して透明層形成用塗布液Aを得た。

【0046】○透明層の形成

上記のように作製した透明層形成用塗布液を前記方法で

用のシアン、マゼンタおよびイエロートナーを用いた。なお、各トナーに用いた結着樹脂は、線状ポリエステル樹脂(テレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/シクロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステルTg=62℃、Mn=4,000、Mw=35,000、酸価=12、水酸価=25(軟化点=110℃、屈折率1.50))であった。

【0044】○画像作成方法

本発明に使用した装置として、図2に示す構造のものを利用した。すなわち、富士ゼロックス社製のA color 630を改造した装置を利用した。この装置により、照明21から原稿22に照射した反射光を、カラーCCD23により読み取って、画像処理装置24でイエロー、マゼンタ、シアンの3色の信号に色分解し、画像処理を加えて各色ごとに、一色ずつ順番に、半導体レーザー25から光信号として出力した。その光信号を、光学系26を通して、予め帯電器27によって帯電された感光体28に露光して、画像部分が低電位になる静電潜像を作製した。上記の方法で得られた帯電した粉体トナーを含む現像剤を現像器29~31に仕込み、現像バイアスを印可することにより現像を行なって、粉体トナーを静電気力により、感光体上の静電潜像に付着させた。形成された粉体トナー像を転写ドラム33に静電吸着された転写体34に一色ずつ、転写コロトロン35で与えられた電界により転写した。これをイエロー、マゼンタ、シアンの順に3回繰り返して、転写体上に未定着粉体トナー像を得た。これを電気オープン37によって、加熱定着して粉体トナー像を得た。また、現像されたトナー重量は、各色で同一として、面積率100%画像部分で6.5(g/m<sup>2</sup>)とした。なお、転写体は、OKスーパーアート紙(新王子製紙社製)を用いた。

【0045】

10重量部

4重量部

146重量部

作製した粉体トナー像よりなる画像全面上にバーコーターを用いて塗布し、炉内温度90℃の電気オープン内で塗布面に鉄板を圧接して10分間加熱乾燥した。これにより平均厚み14.5μmの透明層を得た。

【0047】実施例2

実施例1で得た未定着粉体トナー像を定着器36で加熱加圧定着した後、エタノールを浸漬させたウエスで画像表面上の離型剤を除去して、実施例1と同様の方法で透明層を粉体トナー像よりなる画像表面に形成した。塗布量を実施例1より多くして、加熱乾燥後の透明層の平均

(7)

特開平10-319621

11

12

厚み24.5 $\mu$ mの最終画像を作製した。

【0048】

### 実施例3

#### ○透明層形成用塗布液Bの作製

##### 乾式シリカ微粒子

7重量部

(平均一次粒子径:7nm、屈折率1.45、

A300、日本アエロジル(株)製)

##### ポリビニルアルコール

1重量部

(PVA217EE、クラレ(株)製)

##### イオン交換水

92重量部

上記組成のうち、まずイオン交換水49重量部にポリビニルアルコール1重量部を溶解したポリビニルアルコール水溶液を作製した。次に乾式シリカ微粒子をイオン交換水43重量部(ポリビニルアルコール水溶液を作製した残り)に添加して、ホモジナイザーを用いて15000rpmの条件で30分間攪拌した後、ポリビニルアルコール水溶液を添加した。その後上記同条件で攪拌して

10 透明層形成用塗布液Bを得た。実施例1で得た未定着粉体トナー像を電気オープン37によって、加熱定着して粉体トナー像よりなる画像を得た。実施例1と同様の方法で透明層を画像表面に形成し、加熱乾燥後の透明層の平均厚み18.5 $\mu$ mの最終画像を作製した。

【0049】

### 実施例4

#### ○透明層形成用塗布液Cの作製

##### 乾式シリカ微粒子

3重量部

(平均一次粒子径:7nm、屈折率1.45、

A300、日本アエロジル(株)製)

##### ポリビニルアルコール

4重量部

(PVA217EE、クラレ(株)製)

##### イオン交換水

134重量部

上記組成のうち、まずイオン交換水97重量部にポリビニルアルコール3重量部を溶解したポリビニルアルコール水溶液を作製した。次に乾式シリカ微粒子をイオン交換水37重量部(ポリビニルアルコール水溶液を作製した残り)に添加して、ホモジナイザーを用いて15000rpmの条件で30分間攪拌した後、ポリビニルアルコール水溶液を添加した。その後、上記同条件で攪拌し

て透明層形成用塗布液Cを得た。実施例1で得た未定着粉体トナー像を電気オープン37によって、加熱定着して粉体トナー像よりなる画像を得た。実施例1と同様の方法で透明層を画像表面に形成して、加熱乾燥後の透明層の平均厚み18.5 $\mu$ mの最終画像を作製した。

30 【0050】

### 実施例5

#### ○透明層形成用塗布液Dの作製

##### 乾式シリカ微粒子

3重量部

(平均一次粒子径:7nm、屈折率1.45、

A300、日本アエロジル(株)製)

##### メチルセルロース(100cp、湘南和光(株)製)

4重量部

##### イオン交換水

37重量部

上記組成のうち、乾式シリカ微粒子をイオン交換水37重量部に添加して、ホモジナイザーを用いて15000rpmの条件で30分間攪拌した後、メチルセルロース水溶液を添加した。その後、上記同条件で攪拌して透明層形成用塗布液Dを得た。実施例1で得た未定着粉体ト

ナー像を電気オープン37によって、加熱定着して粉体トナー像よりなる画像を得た。実施例1と同様の方法で透明層を画像表面に形成して、加熱乾燥後の透明層の平均厚み22.5 $\mu$ mの最終画像を作製した。

【0051】

### 実施例6

#### ○透明層形成用塗布液Eの作製

##### 乾式シリカ微粒子

6重量部

(平均一次粒子径:16nm、屈折率1.45、

A130、日本アエロジル(株)製)

##### ポリビニルアルコール

3重量部

(PVA217EE、クラレ(株)製)



13

## イオン交換水

上記組成のうち、まずイオン交換水97重量部にポリビニルアルコール3重量部を溶解したポリビニルアルコール水溶液を作製した。次に乾式シリカ微粒子をイオン交換水54重量部（ポリビニルアルコール水溶液を作製した残り）に添加して、ホモジナイザーを用いて15000rpmの条件で30分間攪拌した後、ポリビニルアルコール水溶液を添加した。その後、上記同条件で攪拌して透明層形成用塗布液Eを得た。実施例1で得た未定着粉体トナー像を電気オープン37によって、加熱定着して粉体トナー像よりなる画像を得た。実施例1と同様の方法で透明層を画像表面に形成して、加熱乾燥後の透明層の平均厚み20.5μmの最終画像を作製した。

## 【0052】比較例1

実施例6の透明層形成用塗布液の作製において、シリカ微粒子の代わりにアルミナ微粒子（平均一次粒子径：30nm、屈折率1.75）を使用した以外は、実施例6と同様の方法で粉体トナー像よりなる画像上に透明層を形成した。透明層の平均厚みは4.5μmであった。

## 比較例2

透明層の平均厚み30.5μmとした以外は、実施例1の方法と同様の方法で画像を作製した。

## 【0053】比較例3

## ○透明トナーの製造

結着樹脂：線状ポリエステル樹脂

（テレフタル酸/ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物/シクロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル；Tg=62℃、Mn=4,000、Mw=35,000、酸価=12、水酸価=25）上記樹脂をエクストルーダーで熔融混練し、ジェットミルで粉砕した後、風力式分級機で分級して平均粒径7μmの粒子を作製した後、粒子表面に、流動化剤として、疎水性シリカ微粉末（R972、日本アエロジル（株）製、平均粒径0.016μm）0.76重量%を添加し、ヘンシェルミキサーで混合して透明トナーを得た。

## 【0054】○透明トナー用現像剤の調製

上記の透明トナー組成物と、メチルメタクリレート-スチレン共重合体で被覆した粒径約50μmのフェライトよりなるキャリアを用い、キャリア100重量部に対して上記透明トナー組成物8重量部を添加し、ターブラシェイカーミキサーで混合して、透明トナーを含む2成分現像剤を得た。実施例1の画像形成方法において、上記透明トナーを含む現像剤を現像器32に仕込んで、転写体上に転写した粉体トナー像の上に画像面積率100%の透明トナー層を転写し、定着器36で加熱定着して、表面に透明樹脂層を設けた粉体トナー像よりなる画像を得た。透明樹脂層の平均厚みは15.0μmであった。

## 【0055】比較例4

実施例2の方法で作製した粉体トナー画像上に、接着剤として厚さ8μmの熱硬化型アクリル樹脂製接着剤を表

(8)

特開平10-319621

14

## 151重量部

面に形成した厚さ15μmのポリエチレンテレフタレートを重ね合わせて、離型剤を除去した定着器36で接着温度100℃、送り速度30mm/sの条件で加熱接着して最終画像を作製した。透明層の平均厚みは22.5μmであった。

## 【0056】実施例7

原稿として、人物を含む写真を用いた以外は、実施例1～6の方法を用いて最終画像を作製した。

## 比較例5

原稿として、人物を含む写真を用いた以外は、比較例1～4の方法を用いて最終画像を作製した。

【0057】実施例1～6および比較例1～4で作製した画像の評価結果を表1に示す。なお、表中の評価方法および評価基準は次の通りであった。

【0058】（透明層平均厚み）透明層平均厚みを求めるための画像内部の解析方法について説明する。転写体上に粉体トナーを用いて30×30mmの矩形で画像面積率100%のプロセスブラックの画像を複数個作製し、その全面に透明層を形成する。次いで、画像部と非

画像部の境界部を含むように画像の一部を切り出して、エポキシ樹脂からなる包埋剤中に包埋し、硬化させた後、ダイヤモンドナイフで画像の境界部に沿って10か所について切り出して超薄膜切片を作製する。作製した超薄膜切片を透過型電子顕微鏡に装填して透過電子像をネガフィルムに撮影する。撮影後のネガフィルムを磨りガラス上に乗せて、ネガフィルムを置いた反対の面から蛍光灯の光を照射してネガフィルムの透過光像を得る。次に透過光像をCCDカメラで撮影し、撮影した画像をデジタル信号化して、デジタルデータとして保存する。次に、保存した画像のデジタルデータを画像処理装置で画像処理を行い、本発明の方法で作製した画像については、内部に着色剤を含有する画像部、転写体部、透明層部を検出して、それぞれの境界を決定する。次いで、観察画像の画像表面方向に粉体トナー画像部と非画像部が同じ幅になるように配置し、観察画像部全体から透明層の部分のみの面積を測定して、ディスプレイ上に表示してある粉体トナー画像部および非画像部を加算した幅で除し、この観察画像における透明層の平均厚みを求めることができる。この作業を作製した画像の10点について行うことによって画像全体の透明層の平均厚みを求めることができる。また、比較例において作製した透明トナー層、または接着剤および透明プラスチックフィルムを画像表面に透明層として形成した画像においては、透明層部を透明トナー層または接着剤層および透明プラスチックフィルムとし、本発明の作成方法で作製した画像と同様の方法で透明層の平均厚みを求める。

【0059】（粒状性）粒状性の評価は、転写体上に粉体トナーを用いて作製した30×30mmの矩形で画像面積率30%のブルーの画像表面に透明層を形成して得

(9)

特開平10-319621

15

られた最終画像を用いて、目視評価により行った。20人の評価者を対象として、1. 非常にきめが粗い、2. きめが粗い、3. 普通、4. きめが細かい、5. 非常にきめが細かい、の5つに分類した評価を得、その平均値を求めた。平均値が2未満の場合を×、2以上、4未満の場合を○、4以上の場合を●と評価した。

【0060】(光沢度の均一性) 画像表面の光沢度の均一性については、Gloss Meter GM-26D(村上色彩技術研究所(株)製)を使用して画像表面の10か所について測定して得られた値を平均化し、測定値の最大値または最小値と平均値との差が、5以上のものを×、2以上、5未満までのものを○、2未満のものを●と評価した。

【0061】(筆記具記入性) 筆記具記入性は、20人の評価者について、油性インキ及び水性インキを使用したフェルトペンをそれぞれ使用して、作製した画像表面に文字、線を記入してもらい、書き易さ、書いた文字・線の視認性、記入した文字・線の定着性の観点で評価を行った。印刷で作製した画像と同等であることを○、印刷で作製した画像より劣るを△、筆記具による記入ができないを×として、一番多かった結果を評価結果とした。

【0062】(付箋紙貼付性) 付箋紙貼付性について

	透明層 平均厚み T (μm)	(n-N) × T	凹凸性	光沢度 均一性	筆記具 記入性	付箋紙 貼付性	総合 画質
実施例1	14.5	0.725	◎	◎	○	◎	◎
実施例2	24.5	1.225	○	◎	○	◎	○
実施例3	18.5	0.925	◎	◎	○	◎	◎
実施例4	18.5	0.925	◎	◎	○	◎	◎
実施例5	22.5	1.125	○	◎	○	◎	○
実施例6	20.5	1.025	○	◎	○	◎	○
比較例1	4.5	-1.125	×	○	○	◎	×
比較例2	30.5	1.525	×	○	○	◎	○
比較例3	15.0	-	◎	○	×	×	◎
比較例4	22.5	-	◎	◎	×	○	◎

以上の結果から明らかなように、本発明の実施例では、総合的に画質の評価が高い。

【0065】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を有するから、粉体トナーを利用する多色画像形成方法によって、画像全体に均一な光沢度を有する銀塩写真で作製した印画紙写真に近い高画質な画像を作製することが可能である。また、本発明の画像形成方法においては、粉体トナー画像表面全体に透明層を形成する際にオフセットの発生がなく、そして作成されたトナー画像はその表面に筆記具による記入や付箋紙の貼り付けが容易に行えるものとなる。

【図面の簡単な説明】

16

は、作製した画像を机上に固定した後、付箋紙(ポストイット500Y、3M社製)の接着剤塗布面を作製した画像表面に指で押して貼り付けて、他端をデジタルフォースゲージDFG-2K(シンボ工業(株)製)のチャックに固定した。デジタルフォースゲージを画像表面と垂直方向に移動させて付箋紙を剥離し、付箋紙が画像表面から完全に剥離するまでの最大荷重を画像表面各部所について5カ所測定し、その平均値を測定結果とした。平均値が30gf未満を×、30gf以上、80gf未満を○、80gf以上を●と評価した。

【0063】(総合画質) また、実施例および比較例で作製した最終画像を使用して、総合画質の評価を目視評価により行った。20人の評価者を対象として、1. 非常に粗く銀塩写真とは全く異なる、2. 粗く銀塩写真とは異なる、3. 滑らかではあるが、銀塩写真とは異なる、4. 滑らかで銀塩写真に近い、5. 非常に滑らかで銀塩写真に近い深みがある、の5つに分類した評価を得、その平均値を求めた。平均値が3未満の場合を×、3以上、4未満の場合を○、4以上の場合を●とした。

【0064】

【表1】

【図1】 透明層の平均厚さを求める方法を説明するための説明図であって、透明層を形成した最終画像の断面における測定点を表した模式図である。

【図2】 本発明を実施する装置の一例を示す模式図である。

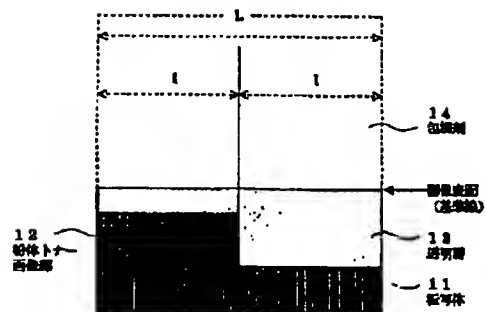
【符号の説明】

11…転写体、12…粉体トナー画像部、13…透明層、14…包埋剤、21…照明、22…原稿、23…カラーCCD、24…画像処理装置、25…半導体レーザー、26…光学系、27…帯電器、28…感光体、29～32…現像器、33…転写ドラム、34…転写体、35…転写コロトロン、36…定着器、37…電気オープン。

(10)

特開平10-319621

【図1】



【図2】

